

Effect of Tm_2O_3 addition on dielectric property of barium titanate ceramics for MLCCs

Jinseong Kim, Heesoo Lee[†], Dowon Kang* and Jeongwook Kim*

School of Material Science of Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*LCR Division, Samsung Electro-mechanics Co. Ltd., Busan 618-712, Korea

(Received November 18, 2009)

(Revised November 27, 2009)

(Accepted January 29, 2010)

Abstract Thulium oxide-doped barium titanate ceramics for MLCCs with perovskite structure were prepared by a sintering process at 1320°C for 2 h in a reduced atmosphere. The effect of Tm_2O_3 addition on dielectric property of barium titanate ceramics has been studied in terms of their microstructures. Moreover, the phase identification of the dielectric specimens was conducted to define the secondary phase (pyrochlore). The specimen doped with 1 mol% Tm_2O_3 exhibited the highest dielectric constant. However, the dielectric constants of specimens with more than 2 mol% Tm_2O_3 to $BaTiO_3$ were the lower values than that of 1 mol% doped one. The grain size and the formation of pyrochlore phase associated with the dielectric properties were examined through morphology development and the structural analysis. Furthermore, these data were compared with the property of the dielectric material doped with Er_2O_3 . It could be concluded that the dielectric property of ceramic capacitors were attributed to the change of pyrochlore phase and the tetragonality of $BaTiO_3$ with doping.

Key words MLCCs, $BaTiO_3$, Thulium, Pyrochlore phase

Tm_2O_3 첨가가 MLCC용 $BaTiO_3$ 유전특성에 미치는 영향

김진성, 이희수[†], 강도원*, 김정욱*

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*삼성전기, LCR 부서, 부산, 618-712

(2009년 11월 18일 접수)

(2009년 11월 27일 심사완료)

(2010년 1월 29일 게재확정)

요 약 페로브스카이트 구조를 갖고 Tm_2O_3 가 첨가된 MLCC용 $BaTiO_3$ 유전체를 제조하기 위하여 환원분위기, 1320°C의 온도조건에서 2시간 동안 소결하였다. 유전특성 측정과 미세구조 관찰을 통하여, Tm_2O_3 첨가에 따라 $BaTiO_3$ 세라믹의 유전특성에 미치는 영향에 대해 연구하였으며 각 유전체의 상분석을 통하여 이차상 유무를 확인하였다. 1 mol%의 Tm_2O_3 를 첨가한 유전체 시편이 유전특성이 가장 우수한 반면에 2 mol% 이상의 Tm_2O_3 를 첨가한 시편의 유전상수는 1 mol%를 첨가한 시편에 비해 낮은 값을 보였다. 유전특성에 영향을 미치는 grain 크기 및 pyrochlore 이차상 형성은 미세구조분석과 결정구조분석에 의해 조사되었다. 또한, 이들 데이터를 대표적 희토류인 Er_2O_3 를 첨가한 유전체 시편과 비교하였고 유전특성과 관련이 있는 pyrochlore상의 형성을 상분석으로써 확인하였으며 이 결과는 세라믹 커패시터의 유전특성이 도핑에 따른 이차상과 $BaTiO_3$ tetragonality의 변화와 관련되어있다고 판단된다.

1. 서 론

최근 휴대용 통신기기의 급속한 확대 및 전자기기의 소형경량화 및 박형화 요구에 따라 전자부품도 소형화,

고용량화, 다기능화형의 형태로 진행되고 있으며 이런 현상으로 인해 적층형 세라믹 커패시터(MLCC: Multilayer Ceramic Capacitor)의 수요가 증가하고 있다[1-7]. 일반적으로 전자회로에서 커패시터는 전하를 충전, 방전하는 역할을 하거나 임피던스특성을 이용하여 노이즈를 제거하는 회로에 주로 적용되고 있다. 최근에는 고주파를 요구하면서 큰 소비전력 변동이 발생하는 회로가 채용될 때 부하변동에 대해 필요한 전하를 공급하고 전원

[†]Corresponding author
Tel: +82-51-510-3225
Fax: +82-51-512-0528
E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

전압을 안정하게 하거나 타 회로의 신호를 de-coupling 하기 위한 고용량 적층 칩 커패시터가 요구되고 있다 [2].

MLCC는 적층 세라믹 커패시터로써 유전체와 내부전극을 적층하여 제작한 것으로서 용량은 적층 수, 유전율, 전극 면적에 비례하고 전극간의 유전체 두께에 반비례한다. 따라서 고용량을 얻기 위해서는 유전체 두께를 얇게 하거나 적층수를 증가시켜야 한다[2]. 하지만 최근 기술로써 유전체 두께 0.4 μm , 적층수 700층의 1005, 10 μF MLCC가 개발되어 적층 수 및 전극면적 증가를 통한 고용량 커패시터 개발은 사실상 한계에 다다른 상황이다. 따라서 유전체 재료 측면에서 첨가제로 인한 미세구조 제어를 통해 절연저항을 증가시키면서 유전특성을 최적화 하는 연구를 진행하고 있다.

EIA(Electronic Industries Association)에서는 MLCC는 온도특성에 따라 COG(-55~85°C, 용량변화율 ± 30 ppm/°C 이내), X7R(-55~125°C, 용량변화율 $\pm 15\%$ 이내), Y5V(-30~85°C, 용량변화율 +22, -82% 이내)로 구분되며 유전율의 경우 COG 10~100, X7R 2,000~4,000, Y5V 8,000~20,000의 값을 가진다[2]. 적층 세라믹 커패시터의 구성요소로써는 유전체 세라믹, 내부전극, 외부전극으로 구성되고 일반적으로 유전체 세라믹은 고유전율(2,000~20,000)을 얻기 위하여 주로 BaTiO₃계 유전체를 사용한다. 또한, 일반적으로 X7R 특성의 절연저항 수준은 다른 온도특성을 갖는 Y5V나 COG 등에 비해 낮기 때문에 내환경성의 문제를 해결하고자 하는 노력이 현재까지 많은 연구자들에 의해 진행되었다[3].

높은 유전특성을 위하여, 첨가제에 대한 기존의 연구에서는 BaTiO₃를 주재료로 하여 MgO, MnO₂, 희토류(Dy₂O₃, Ho₂O₃, Re₂O₃, Sm₂O₃), 저온소결제(V₂O₅, SiO₂)를 첨가하거나 여기에 유리프릿을 첨가하여 유전특성을 향상시켰다는 보고는 있으나 희토류 첨가에 의한 결정구조 분석이나 온도특성에 미치는 영향에 대한 분석은 다소 부족한 상황이다. 특히, 기존연구가 많이 진행된 Dy, Ho, Er, 그리고 Y 등의 희토류원소와 비슷한 이온반경을 가지는 Tm₂O₃에 대한 영향에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다[5, 8].

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃에 란탄계열의 희토류 원소인 Tm₂O₃를 첨가하여 X7R 조건을 만족시키는 MLCC 유전체로써의 적용 가능성여부에 대한 연구를 진행하였다. Tm₂O₃의 첨가가 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 dopant 첨가량에 따른 유전체의 유전율을 측정하였으며 미세구조관찰을 통해 grain 크기에 따른 영향을 분석하였다. 또한 결정구조분석을 통한 이차상과의 관계를 규명하였으며 BaTiO₃ 격자상수변화로 인한 tetragonality 분석을 통해 유전특성과의 연관성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 유전율 향상에 대표적인 첨가제 중 Tm을 선택하여 단순화된 조성의 모델 시편을 제작하였다. BaTiO₃(Samsung Fine Chemicals, nbt-03)를 기초물질로 하여 MgO(Aldrich, 98%), V₂O₅(Junsei chemical Co. Ltd, 99.0%), SiO₂(Aldrich, 99.9%), MnO(Aldrich, 99%), Tm₂O₃(Aldrich, 99.9%)를 출발 물질로 선택하였다. 그리고 각 유전체시편의 첨가량에 대한 유전특성 연구로써 0, 1.0, 2.0, 3.0 mol%의 Tm₂O₃를 첨가하였다.

유전체 시편을 제조하기 위하여, 위의 분말을 일정한 비율로 혼합하고 지르코니아 ball(3 mm)을 사용하여 에탄올에서 24시간 볼밀링을 실시하였다. 혼합된 슬러리를 다시 100°C 건조기에서 24시간 건조시켰으며 건조된 분말을 150 μm sieve를 이용하여 균일하게 걸러내었다. 미분말을 disk 형태로 성형하기 위해 PVA와 증류수를 섞은 binder를 걸러진 시료에 소량첨가하여 다시 혼합 후 sieving 함으로써 균일한 입경의 분말을 제조하였다. Disk 몰드에 100 MPa의 압력으로 일축가압성형을 하였으며 성형된 시편은 환원 분위기 전기로에서 1320°C, 2시간 소결되었다. 또한, 전기적 특성 측정을 위해 유전체 시편의 표면에 Ag paste를 screen printing 하여 750°C에서 전극제 소부를 실시하였다.

전극이 도포된 모든 유전체 시편에 대하여 LCR meter(Agilent, E4980A)를 사용하여 1kHz/1.0V 조건에서 유전율(dielectric constant)을 측정하였으며 이는 EIA specification의 X7R을 기준으로 항온항습기 내에서 -55~125°C 범위로 측정되었다. Grain 크기에 따른 유전특성의 영향을 알아보기 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi-S4800)로써 미세구조를 관찰 하였으며 또한, X-Ray Diffraction(M18XHF, MAC Science)를 이용하여 BaTiO₃의 결정상 및 이차상을 확인하였다. Tetragonality 평가를 위해 44.5~46° 구간의 피크로 K-factor를 구하여 결정성을 분석하였으며 추가적인 실험으로 기존연구가 이루어진 희토류 첨가제 중 Er를 선택하여 시편제조 후 유전율을 측정하였고 구조적 특성을 비교 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

출발물질 중의 Tm₂O₃를 0, 1, 2, 3 mol%로 조절하여 소결한 시편에 대해 첨가량 별 유전특성 변화와 X7R 조건을 만족하는지 여부를 확인하기 위해 -55~150°C 온도범위에서 유전율을 측정하였다. Fig. 1은 Tm₂O₃가 첨가된 BaTiO₃ 계 유전체 시편의 TCC 특성을 알아보기 위하여, 온도에 따른 유전율 변화를 LCR meter를 이

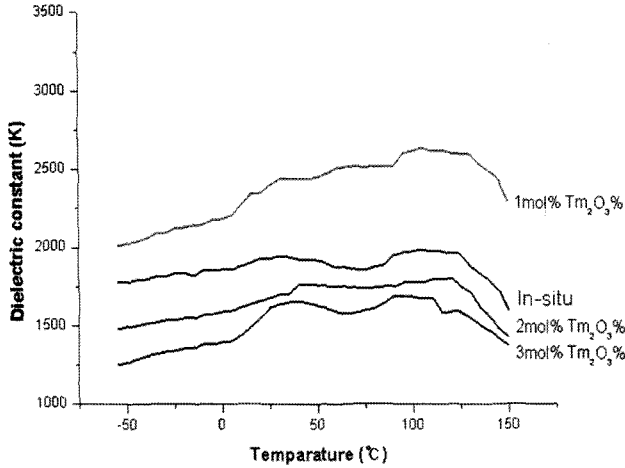


Fig. 1. Variation in dielectric constant of $BaTiO_3$ specimens undoped and doped with Tm_2O_3 .

용하여 측정된 결과이다. 측정된 시편의 유전율은 1 mol%의 Tm_2O_3 를 첨가한 유전체에서 가장 높은 특성을 나타내었으며 2 mol% 이상 첨가한 경우에는, 그 양이 증가할수록 유전율을 감소하는 경향을 보였다. 2 mol%와 3 mol%를 첨가한 시편은 각각 1 mol% 첨가 시편보다 약 30%와 45%의 유전을 감소를 보였으며 이들 결과는 첨가제를 도핑하지 않은 시편보다 오히려 낮은 결과를 보였다.

Fig. 2는 grain 크기에 따른 유전특성의 영향을 알아보기 위한 소결 후의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 희토류 첨가제를 첨가한 시편과 그렇지 않은 시편을 비교해 볼 때, 첨가하지 않은 시편이 상대적으로 grain이 성장한 것을 관찰할 수 있다. 유전체 내에서 grain 크기가 미세할수록 유전율이 증가한다고 알려져 있으므로 희토류 원소인 Tm_2O_3 첨가가 $BaTiO_3$ 의 유전

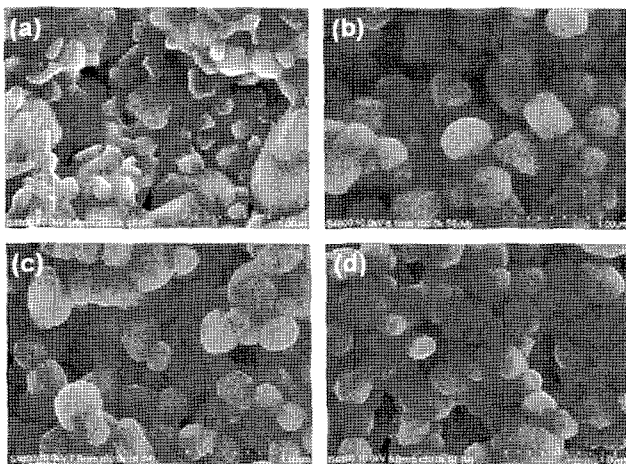


Fig. 2. Morphology of the specimens of Tm_2O_3 -doped $BaTiO_3$ as a function of Tm_2O_3 contents.

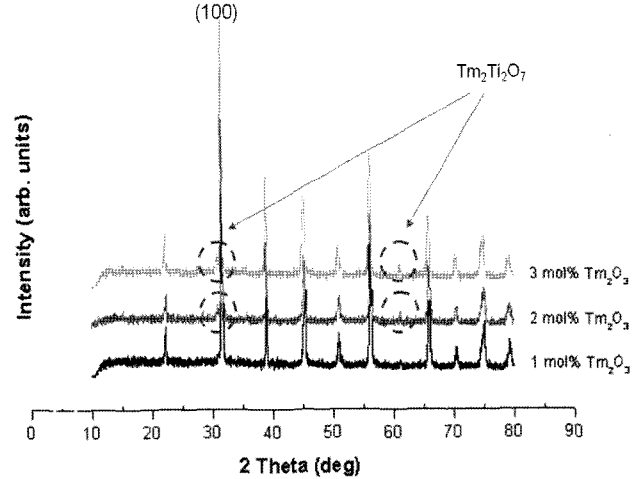


Fig. 3. XRD patterns of $BaTiO_3$ specimens undoped and doped with Tm_2O_3 .

율 향상에 기여한다고 판단할 수 있다. 세라믹 첨가제와 같은 불순물이 유전체 내부에 존재할 때, 그것이 grain boundary 쪽으로 이동하면서 grain 성장에 대한 에너지를 소모하여 grain 성장을 억제하여 grain이 미세화되고 보고된다[9, 10]. 하지만 2 mol% 이상에서는 grain 크기가 작음에도 불구하고 유전율이 감소하는 현상을 보이는데 이를 확인하기 위하여 각 시편에 대하여 결정구조분석을 실시하였다.

Fig. 3은 희토류 첨가제에 따른 각 시편의 결정성을 분석하기 위해 측정된 데이터로써 첨가량에 따른 각 유전체에 대해 $2\theta = 10\sim 80^\circ$ 에서의 X선 회절 패턴을 보여 준다. 전형적인 perovskite 구조를 가지는 $BaTiO_3$ peak와 유사하며 0 mol%과 1 mol% 첨가시편에서는 2차상이나 첨가제 원료의 단독 상(phase)은 관찰되지 않아 첨가된 원소들은 $BaTiO_3$ 의 격자 내로 모두 고용된 것으로 고찰된다. 반면에 그 이상이 고용되는 경우에는 대표적인 2차상인 $Tm_2Ti_2O_7$ 의 pyrochlore 상이 형성되었음을 관찰할 수 있으며 고용한계 이상의 첨가로 볼 수 있다. 일반적으로 유전체 내의 2차상의 존재는 유전특성에 좋지 않은 영향을 준다고 보고되고 있다[11, 12]. 특히 pyrochlore phase는 상자성체로써 강자성체인 $BaTiO_3$ 내에서 유전성을 감소시킬 것이라 판단되며 따라서 앞서 측정된 고용한계 이상에서의 유전특성의 감소경향이 이 같은 2차상 생성으로부터 야기된다고 예상할 수 있다.

Fig. 4은 희토류 중 Er_2O_3 를 선택하여 유전체 시편 제조 후, 온도에 따른 유전율 값을 보여준다. Er_2O_3 은 MLCC용 유전체에 첨가되는 세라믹 첨가제로써 대표적으로 연구된 Dy, Y, Ho 등과 같은 전형적인 희토류이다. Fig. 1에서 도출된 최적조건인 1 mol%을 기준으로 한 유전특성 비교에서, Tm_2O_3 를 첨가한 시편이 Er_2O_3 를 첨가한 시편에 비해 온도의존성은 다소 크게 예측되나 평

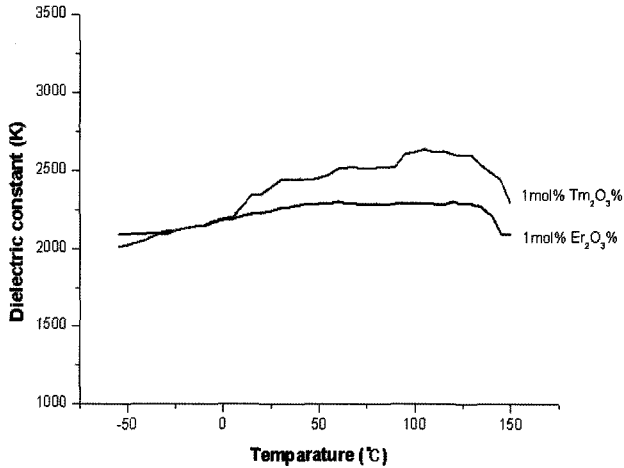


Fig. 4. Variation in dielectric constant of BaTiO₃ specimens doped with Tm₂O₃ and Er₂O₃.

균 유전율은 오히려 높음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 Tm₂O₃ 또한 희토류 첨가로 인한 유전체내의 site 치환과 결정립 미세화 등의 역할로써 MLCC용 유전체의 특성향상에 기여한다고 판단된다.

이와 같은 유전율 차이에 대한 결과를 결정학적으로 분석하기 위해 각 유전체의 tetragonality를 측정하였다. 유전체의 tetragonality를 평가하기 위한 방법으로써 K-factor 방법을 사용하였으며 그 값을 구하는 방법은 다음과 같다.

$$\frac{\text{intensity of (200) peak}}{\text{minimum intensity between (200) and (002) peak}}$$

먼저 Fig. 5는 BaTiO₃ 특성 중 유전특성에 영향을 미치는 결정성을 평가하기 위하여 Tm₂O₃과 Er₂O₃의 첨가에 따른 44.5~46° 영역에서의 XRD 결과로부터 분석된

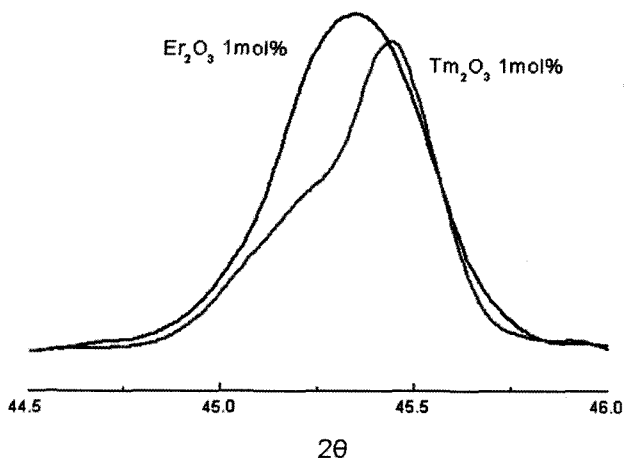


Fig. 5. Variation in XRD peaks in the 2θ range from 44.5 to 46, covering (002) and (200) peaks of BaTiO₃ specimens doped with Tm₂O₃ and Er₂O₃.

Table 1
K-factor values of BaTiO₃ specimens doped with Tm₂O₃ and Er₂O₃

	1 mol% Tm ₂ O ₃	1 mol% Er ₂ O ₃
K-factor	1.583	1.320

K-factor 그래프를 보여준다. Tm₂O₃를 첨가한 유전체의 피크분리가 상대적으로 더 진행되었으며 Er₂O₃를 첨가한 시편은 피크분리가 미비한 것을 확인할 수 있다. 이를 수치적으로 판단하기 위해 각각의 희토류를 첨가한 유전체의 tetragonality를 반영하는 K-factor값을 Table 1에 나타내었다. K-factor 값이 높을수록 우수한 tetragonality를 가진다고 판단할 수 있으며 이는 유전율 상승에 필수적 요소이다. 예상했듯이 Tm₂O₃를 첨가한 시편이 더 큰 K-factor 값을 보였으며 Er₂O₃를 첨가한 유전체의 tetragonality는 (002)와 (200)면이 중첩되어 거의 하나의 피크로 관찰되고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 이와 같은 결정성의 차이는 Tm₂O₃를 첨가한 유전체가 Er₂O₃를 첨가한 유전체의 유전율보다 높게 나타난 것을 증명해줄 수 있다.

그러므로 이와 같은 결과들로부터 Tm₂O₃ 첨가는 grain 크기 미세화 및 결정성증가로 인하여 BaTiO₃ 유전체의 유전율을 향상시키는 역할을 한다고 결론지을 수 있다. 또한 희토류 원소첨가에 따른 tetragonality가 클수록 유전특성의 향상이 예상된다. 하지만 고용한계 이상의 희토류 첨가제는 pyrochlore 상의 상자성체를 생성시켜 유전특성에 부정적인 영향을 끼침을 고찰할 수 있다.

4. 결 론

전자부품용 MLCC의 핵심 부품인 BaTiO₃ 유전체의 특성을 향상시키기 위하여 유전체 제조에 있어 희토류인 Tm₂O₃ 첨가제를 도핑하여 소결체를 제조하였다. 각 시편의 전기적, 구조적 특성평가를 통해, 그 유전특성에 미치는 첨가제의 영향을 검토하였다. 또한 대표적인 희토류 첨가제인 Er₂O₃를 첨가하여 비교시편을 제작하였으며 유전특성과 결정성을 비교분석 하였다. 1 mol%의 Tm₂O₃를 첨가한 유전체 시편에서 가장 높은 특성을 보였으며 그 이상의 첨가는 오히려 낮은 특성치를 나타내었다. Tm₂O₃를 첨가할 경우, 결정립 미세화와 tetragonality 향상으로 인해 유전율이 증가되었다고 예상할 수 있으나 고용한계를 초과한 유전체 시편에서는 pyrochlore 이차상이 생성되어 특성이 저하되었다. 이 이차상은 상자성체로써 강유전체인 BaTiO₃ 내부에서 tetragonality를 감소시키는 역할을 하며 이로 인한 결정성 저하가 유전특성 감소에 기인한다고 결론지을 수 있다. 더욱이 Er₂O₃

첨가시편과 유전특성 및 결정성을 비교함으로써 Tm첨가 효과에 대한 가능성을 확인하였으며 추후의 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] J. Nichikawa, T. Hagiwara, K. Kobayashi, Y. Mizuno and H. Kishi, "Effects of microstructure on the curie temperature in $BaTiO_3$ - Ho_2O_3 - MgO - SiO_2 system", *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 6999.
- [2] J.R. Yoon, B.C. Woo and T.S. Chung, "Dielectric breakdown voltage and dielectric properties of high voltage multilayer ceramic capacitor with COG temperature coefficient characteristics", *J. Kor. Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers* 21 (2008) 137.
- [3] J.R. Yoon, B.C. Woo, H.Y. Lee and S.W. Lee, "Design and fabrication process effects on electrical properties in high capacitance multilayer ceramic capacitor", *J. Kor. Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers* 20 (2007) 118.
- [4] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, M.H. Hong, J.O. Hong and K.H. Hur, "Effects of milling condition on the formation of core-shell structure in $BaTiO_3$ grains", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1213.
- [5] S.W. Lee and J.R. Yoon, "The effect of rare-earth additives on dielectric properties of X7R MLCC composition", *Kor. Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers* 16 (2003) 1080.
- [6] D.Y. Lu and M. Toda, "High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3112.
- [7] H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono, "Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives", *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 1.
- [8] Detlev F.K. Hennings, "Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1637.
- [9] R. Kirchheim, "Grain coarsening inhibited by solute segregation", *Acta Mater.* 50 (2002) 413.
- [10] E. Rabkin, "On the grain size dependent solute and particle drag", *Scripta Mater.* 42 (2000) 1199.
- [11] K.J. Park, C.H. Kim, Y.J. Yoon, S.M. Song, Y.T. Kim and K.H. Hur, "Doping behaviors of dysprosium yttrium and holmium in $BaTiO_3$ ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1735.
- [12] H. Chazono and K. Hirochi, "Sintering characteristics in $BaTiO_3$ - Nb_2O_5 - Co_3O_4 ternary system: I, Electrical properties and microstructure", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2689.
- [13] K.H. Lee, Y.C. Wu and H.Y. Lu, "Interface microstructure between Ni base-metal electrode and $BaTiO_3$ dielectric", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 4902.